

③ 2 2002 018

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18 19 20 21 22 23 24 25 26 27 28 29 30 31 32 33 34 35 36 37 38 39 40 41 42 43 44 45 46 47 48 49 50 51 52 53 54 55 56 57 58 59 60 61 62 63 64 65 66 67 68 69 70 71 72 73 74 75 76 77 78 79 80 81 82 83 84 85 86 87 88 89 90 91 92 93 94 95 96 97 98 99 100

(43) Date de la publication internationale
10 mai 2001 (10.05.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/32578 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: C03C 17/23,
17/22, 17/34, 17/36

(74) Mandataires: RENOUS CHAN, Véronique etc.;
Saint-Gobain Recherche, 39, quai Lucien Lefranc,
F-93300 Aubervilliers (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/03037

(22) Date de dépôt international:
31 octobre 2000 (31.10.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/13937 5 novembre 1999 (05.11.1999) FR

(71) Déposant (pour tous les États désignés sauf US): SAINT-
GOBAIN GLASS FRANCE [FR/FR]; 18, avenue d'Al-
sace, F-92400 Courbevoie (FR).

(81) États désignés (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(84) États désignés (régional): brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (pour US seulement): TAL-
PAERT, Xavier [FR/FR]; 46, avenue Simon Bolivar,
F-75019 Paris (FR). SIMONET, Michel [FR/FR]; 149,
rue des Petits Champs, F-71850 Charnay les Macon (FR).
AZZOPARDI, Marie-José [FR/FR]; 52, boulevard de
la Libération, F-94300 Vincennes (FR). DURANDEAU,
Anne [FR/FR]; 28, rue Pétrele, F-75009 Paris (FR).

Publiée:

— Avec rapport de recherche internationale.

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

WO 01/32578 A1

(54) Title: TRANSPARENT SUBSTRATE PROVIDED WITH A SILICON DERIVATIVE LAYER

(54) Titre: SUBSTRAT TRANSPARENT MUNI D'UNE COUCHE EN DÉRIVE DE SILICIUM

(57) Abstract: The invention concerns a transparent substrate, in particular made of glass, provided on at least one of its surfaces a layer based on a silicon derivative at least partially oxidised selected among silicon dioxide or oxides hypostoichiometric in silicon oxygen, silicon oxycarbide or oxynitride, and having hydrophile properties.

(57) Abrégé: L'invention a pour objet un substrat transparent, notamment en verre, muni sur au moins une de ses faces d'une couche à base de dérivé de silicium au moins partiellement oxydé choisi parmi le dioxyde de silicium ou des oxydes sous-stoechiométriques en oxygène du silicium, l'oxycarbure ou l'oxynitride de silicium, et présentant un caractère hydrophile.

5

**SUBSTRAT TRANSPARENT MUNI D'UNE COUCHE
EN DERIVE DE SILICIUM**

10

L'invention concerne le dépôt de couches minces, c'est-à-dire d'épaisseur interférentielle, sur des substrats transparents afin de leur conférer
15 une fonctionnalité particulière.

Les substrats transparents peuvent être en polymère organique, en vitrocéramique ou, préférentiellement, en verre, dans des applications variées du type vitrage, écran, miroir détaillées par la suite.

Le problème récurrent des substrats transparents du type verre (ou semi-
20 transparents) est celui de leur encrassement progressif nécessitant des nettoyages périodiques fastidieux. Un autre problème est le phénomène de condensation quand il provoque une buée gênante au contact de vapeur d'eau, et au-delà d'une simple buée, une accumulation de gouttelettes d'eau empêchant la vision.

25 Des solutions, au moins partielles, ont déjà été proposées : ainsi, on connaît des revêtements à base de polymère fluoré dont la surface hautement hydrophobe permet une évacuation de l'eau et un moindre accrochage des salissures. On connaît également des revêtements à propriétés photocatalytiques, par exemple comprenant de l'oxyde de titane cristallisé
30 anatase, efficaces pour dégrader par oxydation les salissures organiques au moins.

Ces différents types de revêtement sont performants mais relativement complexes. En outre, aucun ne répond de façon optimale à l'ensemble des problèmes soulevés plus haut. Ainsi, les revêtements hydrophobes n'empêchent pas le phénomène de condensation, au contraire, et les revêtements photocatalytiques ne sont vraiment efficaces qu'exposés à des rayonnements ultraviolets et donc utilisables plutôt en extérieur qu'à l'intérieur d'un habitat.

L'invention vise donc à trouver des revêtements simples de mise en œuvre et aptes à faciliter le nettoyage de substrats de type verre ou assimilé et/ou à diminuer le phénomène de condensation de la vapeur d'eau à leur surface ou tout au moins à éviter que la condensation ne se traduise par l'apparition de buée ou d'une multitude de gouttelettes.

L'invention a pour objet un substrat transparent, notamment en verre, muni sur au moins une de ses faces d'une couche à base de dérivé au moins partiellement oxydé du silicium choisi parmi le dioxyde de silicium, l'oxycarbure ou l'oxynitrure de silicium et présentant un caractère hydrophile.

Au sens de l'invention, le dérivé de silicium peut ne comprendre que les éléments Si, O, dans le cas du SiO_2 , les éléments Si, O, N dans le cas d'un oxynitrure et les éléments Si, O, C dans le cas d'un oxycarbure. Mais le dérivé de silicium selon l'invention comprend également des matériaux contenant en outre, de façon minoritaire par rapport au silicium (en poids), au moins un métal comme l'aluminium, le zinc ou le zirconium. L'ajout d'un métal peut présenter trois avantages : par pulvérisation cathodique réactive, cela revient à "doper" la cible de Si pour la rendre plus conductrice, ce qui accélère/facilite le dépôt. En outre, quel que soit le mode de dépôt (par pyrolyse par exemple), l'ajout d'un métal du type aluminium peut augmenter la durabilité du matériau, tout particulièrement dans le cas où il est peu ou pas carboné/azoté. Enfin, l'ajout dans une quantité contrôlée, de ce type de métal dans la couche permet d'en moduler l'indice de réfraction, notamment de l'augmenter (l'oxyde d'aluminium a un indice d'environ 1,65, les oxydes de zinc et de zirconium ont un indice d'environ 2).

Au sens de l'invention, le dérivé de silicium inclut aussi les oxydes de silicium sous-stoechiométriques en oxygène de formule SiO_x , avec x inférieur à 2.

L'invention a ainsi découvert une nouvelle caractéristique de ce type de matériau, à savoir une certaine hydrophilie lui conférant des propriétés inattendues : on s'est aperçu que le substrat, de préférence le verre, muni de ce type de couche se nettoyait beaucoup plus aisément qu'un verre nu (moins d'effort de friction pour nettoyer le verre avec un chiffon, la majorité des salissures s'évacuant sans effort par projection d'eau). En outre, on a observé un retardement à l'encrassement, permettant la diminution de la fréquence des nettoyages, effet d'autant plus marqué si le verre est à l'extérieur et exposé de temps en temps à la pluie : par ruissellement, l'eau de pluie entraîne naturellement les salissures du verre. Le troisième effet inattendu est qu'un éventuel phénomène de condensation d'eau à la surface du verre ainsi revêtu ne diminue pas ou peu la visibilité du vitrage : il semble que l'eau apparaisse sous forme d'un film liquide, homogène et transparent, de façon invisible et non plus sous forme de gouttelettes.

Les mêmes améliorations sont observées en comparant un verre muni d'un empilement de couches surmonté de la couche selon l'invention avec un verre muni seulement de l'empilement de couches (par exemple un empilement à fonction de contrôle solaire, de bas-émissivité, à fonction optique, se terminant par une couche chimiquement différente de celle de l'invention, par exemple une couche en oxyde métallique, en nitrure métallique).

Ces effets avantageux peuvent être ajustés/amplifiés en modulant la composition chimique, l'aspect de surface, le mode de dépôt choisi.

Ainsi, la couche peut présenter un indice de réfraction d'environ 1,45 (SiO_2 pur) ou supérieur à 1,45 s'il s'agit d'un sous-oxyde du silicium ou si le dérivé contient du carbone ou de l'azote. Avantageusement, dans ces derniers cas, l'indice de réfraction est ajusté entre 1,45 et 1,80, notamment entre 1,50 et 1,75 ou entre 1,55 et 1,68. On comprend au sens de l'invention par "indice de réfraction" soit son indice de réfraction au sens habituel du terme quand la

couche est homogène en composition et en indice dans son épaisseur, soit son indice moyen, apparent quand la couche présente une composition, un indice qui varient dans son épaisseur. Un mode de réalisation avantageux de l'invention concerne en effet des couches dont l'indice de réfraction décroît du substrat porteur à la surface extérieure de la couche.

Il y a deux avantages à choisir un indice de réfraction peu élevé :

➔ d'une part, il se rapproche de celui du verre quand c'est le substrat dont il s'agit, évitant ainsi de conférer un aspect réfléchissant au verre,

➔ d'autre part, plus l'indice de réfraction tend à s'élever, et plus la proportion en C ou en N augmente au détriment de l'oxygène, et il s'est avéré qu'on accentuait le caractère hydrophile de la couche en augmentant son taux en oxygène.

Un autre paramètre pouvant influencer le caractère hydrophile de la couche est sa rugosité de surface, qui, dans certains modes de réalisation de l'invention, est bien supérieure à celle d'un verre nu standard.

La couche selon l'invention peut être déposée par tout type de procédé apte à déposer des couches minces de ce type : il peut s'agir de procédés sous vide comme la pulvérisation cathodique, notamment assistée par champ magnétique (par exemple en partant d'une cible en silicium éventuellement dopé au bore ou à l'aluminium). Pour favoriser la formation en surface de groupements Si-OH favorables à une haute hydrophilie, on peut utiliser une atmosphère réactive contenant par exemple, outre un composé purement oxydant type O_2 , un composé hydrogéné et/ou utiliser un composé contenant à la fois de l'hydrogène et de l'oxygène. L'atmosphère réactive peut ainsi contenir un mélange O_2/H_2 , O_2/H_2O ou H_2O_2 quand on fabrique un oxyde de silicium. S'il s'agit de déposer un oxynitride de silicium, on peut utiliser des atmosphères réactives utilisant comme composés azotés et/hydrogénés par exemple une amine, une imine, de l'hydrazine, de l'ammoniac. Les couches à base de SiO_2 (éventuellement dopé par une faible quantité d'un métal ou de bore) déposées par pulvérisation cathodique réactive peuvent avoir des indices de réfraction assez variables. Selon les paramètres de dépôt choisis, notamment

la pression lors de la pulvérisation de la cible, l'indice de réfraction (moyenné entre 380 et 780 nm) des couches peut ainsi être aux environs de 1,4 à 1,5, traduisant des couches assez denses. Il peut aussi être plus faible de l'ordre de 1,25 à 1,40, notamment 1,28 à 1,35, par exemple d'environ 1,30 (à $\pm 0,05$ près).

- 5 Dans ce cas là, on a alors des couches moins denses, avec une certaine porosité et/ou rugosité de surface qui peuvent favoriser leur hydrophilie.

- Il peut s'agir préférentiellement d'un dépôt par voie sol-gel ou par pyrolyse, notamment par pyrolyse en phase vapeur (CVD ou "Chemical Vapor Deposition" en anglais). Dans le cas d'un dépôt par voie sol-gel, le sol peut
- 10 comporter un précurseur à base de tétra éthyle orthosilicate TEOS, et être déposé par des techniques connues comme le trempage ("dipping" en anglais), la pulvérisation ("spray-coating" en anglais), la centrifugation ("spin-coating" en anglais ou encore le mode de dépôt désigné sous le terme anglais de "flow-coating". Dans le cas d'un dépôt par CVD, on peut ainsi utiliser un précurseur de
- 15 silicium sous forme d'un silane du type SiH_4 . Le précurseur de silicium peut aussi être un organo-silane, du type R_nSiX_3 avec X un halogénure du type chlore et R un alkyl (linéaire ou ramifié, ayant par exemple de 1 à 10 carbones ou plus). Il peut s'agir d'organo-silane du type $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$, avec les mêmes conventions concernant R et X, ou d'un composé appartenant à la famille des éthoxysilanes. D'autres
- 20 précurseurs/gaz peuvent être ajoutés au(x) précurseur(s) de silicium, comme l'éthylène, un dérivé contenant de l'azote comme de l'ammoniac ou une amine (notamment primaire). Peut aussi être éventuellement présent un agent oxydant (O_2 , H_2O , H_2O_2 , ...).

- Il a été aussi remarqué qu'une certaine rugosité de surface dans la
- 25 couche en favorise les effets bénéfiques décrits plus haut, certaine rugosité que l'on peut contrôler notamment par les paramètres de dépôt de la couche, et par la préparation même de la surface sur laquelle on réalise le dépôt à proprement parlé.

- L'angle de contact à l'eau mesuré sur les revêtements selon l'invention
- 30 est avantageusement inférieur à 35° , ou inférieur ou égal à 25° , par exemple entre 15° et 25° : cela dénote effectivement un caractère hydrophile (à

comparer à l'angle de contact sur verre nu standard qui est généralement de 40°). Ce n'est pas nécessairement une hydrophilie très importante qui entraîne les effets bénéfiques de l'invention, même une hydrophilie modeste, mais accentuée par rapport à celle du verre nu, est efficace. On ne supprime pas
5 nécessairement le phénomène de condensation, mais on évite qu'elle provoque l'apparition de gouttes (en fait, quand l'angle de contact est inférieur à 7 ou 10°, la buée devient invisible, même si l'on a toujours de la condensation).

Selon certains modes de réalisation, et notamment pour des couches déposées par CVD, l'angle de contact peut être inférieur à 15°, et être
10 notamment inférieur à 10°.

La couche selon l'invention peut avoir une composition chimique variable dans son épaisseur. Avantageusement, elle peut présenter une concentration en oxygène croissante vers sa surface " extérieure " (c'est-à-dire sa surface la plus éloignée du substrat-porteur). On peut ainsi avoir une couche en oxycarbure ou
15 oxynitrure de silicium qui soit nettement plus riche en C ou N à proximité de sa surface la plus proche du substrat, et plus riche en O à proximité de sa surface extérieure, jusqu'à même former une couche (fine) de SiO₂ quasiment pur au-dessus d'une couche à composition chimique plus riche en C ou en N, voire en Si ou en Si₃N₄ quasiment purs. Ce gradient de concentration en oxygène peut être
20 obtenu par ajustement des conditions de dépôt ou par oxydation superficielle après dépôt, par un traitement thermique par exemple.

Une forte concentration en oxygène en surface de la couche est en effet favorable, en ce sens qu'elle permet d'avoir un taux élevé de liaisons hydroxyles Si-O-H en surface, ce qui la rend hydrophile.

25 La couche selon l'invention a de préférence une épaisseur d'au moins 5 nm, notamment comprise entre 5 et 100 nm, par exemple comprise entre 10 et 60 nm.

La couche de l'invention peut faire partie d'un empilement de couches minces, en étant la dernière couche de l'empilement (ou une couche
30 additionnelle à un empilement donné), celle qui est la plus éloignée du substrat. Il peut par exemple s'agir d'un empilement anti-reflet (une alternance

de couches à haut indice de réfraction et base indice de réfraction, comme $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ /couche selon l'invention, le TiO_2 pouvant être substitué par du Nb_2O_5 , du Si_3N_4 , du SnO_2 , ...). Il peut aussi s'agir d'un empilement du type contrôle solaire, comme un empilement du type sous-couche optionnelle/ TiN /couche selon l'invention ou une couche de contrôle solaire à base de TiO_2 ou d'oxyde mixte de fer, cobalt et chrome: des vitrages ainsi revêtus sont commercialisés par Saint-Gobain Glass France sous les noms de "Vision-Lite", "Starélio" et "Antélio" respectivement. Il peut aussi s'agir d'empilements de couches comprenant au moins une couche à base d'argent à fonction de bas-émissivité ou de contrôle solaire, (des vitrages ainsi revêtus étant commercialisés par Saint-Gobain Glass France sous le nom de "Planitherm"), ou d'empilements bas-émissifs dont la couche fonctionnelle est à base d'oxyde d'étain dopé au fluor (des vitrages ainsi revêtus étant commercialisés par Saint-Gobain Glass France sous le nom de vitrages "EKO"), ou encore d'empilements de contrôle solaire dont la couche fonctionnelle est à base d'acier ou d'alliage Ni/Cr (des vitrages ainsi revêtus étant commercialisés par Saint-Gobain Vitrage sous le nom de vitrages "Cool-Lite"). On pourra pour plus de détails se reporter aux brevets EP-638 528, EP-718 250, EP-511 901, EP-728 712, WO97/43224, EP-638 527 et EP-573 325.

Quand le substrat est en verre, il peut être bombé et/ou trempé ou recuit avant ou après dépôt de la ou des couches.

L'invention a également pour objet l'application des substrats décrits plus haut à la fabrication de vitrages à effet "anti-condensation" et/ou à effet « anti-salissures » et/ou simples à nettoyer (au sens de l'invention, "anti-condensation" signifie qu'il peut y avoir condensation, mais n'entraînant pas ou peu de conséquences négatives sur la visibilité à travers le vitrage). Il peut s'agir de vitrages pour bâtiment, pour les véhicules, pour les miroirs, et tout particulièrement pour les miroirs de salle de bain, les rétroviseurs, les verres de cabine de douche, les portes vitrées et cloisons intérieures, le mobilier urbain, les panneaux d'affichage, les écrans de visualisation du type écran de télévision ou d'ordinateur.

L'invention sera décrite plus en détails à l'aide d'exemples non limitatifs, à l'aide des figures suivantes :

→ Figures 1 à 3 : clichés obtenus par microscopie à balayage électronique (MEB) de la surface d'une couche selon l'un des exemples.

5 Dans tous les exemples, on dépose sur un verre clair silico-sodo-calcique du type " Planilux " vendu par Saint-Gobain Glass France des couches en oxycarbure de silicium de 50 nm par CVD (par exemple selon le brevet EP-518 755) à partir de SiH_4 , d'éthylène et éventuellement d'un composé oxydant, en modulant les taux en précurseurs, les températures de dépôt de façon à ce que
10 les couches présentent des indices de réfraction de l'ordre de 1,58 à 1,75. Il a été confirmé que ce sont les verres revêtus de couches SiOC ayant les indices de réfraction les plus bas qui étaient les plus hydrophiles et les plus efficaces en termes de ralentissement de l'encrassement. Ce sont aussi ces verres qui ont l'effet « anti-condensation » le plus marqué, bien qu'ils aient un angle de
15 contact à l'eau qui n'est pas très faible, et qui est autour de 15 à 30°. A noter que les couches à plus bas indice tendent à se rapprocher du verre (indice 1,52) et ne modifient donc que très peu l'aspect du verre : d'autres exemples selon l'invention présentent des angles de contact en dessous de 15 ou 10°.

Les dépôts par pyrolyse offrent l'avantage d'un dépôt directement sur la
20 ligne float, en continu.

Les revêtements ainsi obtenus sont généralement remarquablement durables.

EXEMPLES 1 à 4

Le tableau 1 ci-dessous regroupe pour les exemples 1, 2, 3 et 4 les indices
25 de réfraction i.r. de quatre couches à base d'oxycarbure de silicium ainsi obtenus, ainsi que les valeurs θ d'angle de contact à l'eau après nettoyage, et le résultat à un test consistant à stocker les verres revêtus de la couche 18 heures à 30°C en atmosphère à 95% d'humidité relative. (" OUI " signifie qu'il y a un effet " anti-buée ", en ce sens qu'il n'y a pas apparition de gouttelettes
30 d'eau visibles sur la couche, " NON " signifie qu'il y a de telles gouttelettes visibles à l'œil nu). Le nettoyage est effectué avec un tensioactif en deux

9

étapes, avec des rinçages à l'eau de ville, le nettoyage s'achevant par un dernier rinçage à l'eau désionisée puis un séchage sous flux d'azote.

	i.r.	θ	TEST
Exemple 1	1,58	14°	OUI
Exemple 2	1,68	23°	OUI
Exemple 3	1,71	27°	OUI/NON
Exemple 4	1,75	31°	NON

TABLEAU 1

De ces données, on peut voir que les couches les plus intéressantes sont celles qui ont l'indice de réfraction le plus faible, inférieur à 1.70. Ce sont elles qui sont aussi les plus hydrophiles et les plus riches en oxygène.

EXEMPLES 5 à 7

Ils sont constitués d'un verre Planilux surmonté d'une couche de SiOC obtenue comme précédemment et de 50 nm. Le tableau 2 ci-dessous indique pour ces exemples leurs indices de réfraction i.r. (les verres ont été nettoyés avant dépôt des couches comme précédemment).

	i.r.
Exemple 5	1,68
Exemple 6	1,58
Exemple 7	1,71

TABLEAU 2

Les figures 1 à 3 sont des clichés obtenus par MEB de la couche selon l'exemple 5, selon trois agrandissements différents. On peut remarquer une porosité de surface particulière, avec des sortes de petites cloques de tailles assez irrégulières et de sommets assez plats. La figure 3 présentant l'agrandissement le plus fort montre des « cloques » dont la base, dans sa plus grande dimension, fait dans les 60-80 à 100-110 nm.

On les compare à un exemple 8 comparatif constitué du verre Planilux sans couche :

10

➔ selon un test de laboratoire (" test labo "), où on les stocke 1, 6 et 14 jours dans l'atmosphère décrite dans le cadre des exemples 1 à 4 : 30°C, 95% d'humidité relative,

➔ selon un test en exposition extérieure sur un site industriel (" test site industriel "), où on les stocke 1 et 10 jours dans l'atmosphère à 30°C et à 95% d'humidité relative.

Les résultats (exprimés en " OUI " ou " NON " comme au tableau 1) sont repris dans les tableaux 3 et 4 ci-dessous :

	TEST LABORATOIRE		
	1 jour	6 jours	14 jours
Exemple 5	OUI	OUI	OUI
Exemple 8 comp.	OUI	NON	NON

TABLEAU 3

	TEST SITE INDUSTRIEL	
	1 jour	10 jours
Exemple 6	OUI	OUI
Exemple 7	OUI	OUI
Exemple 8 comp.	OUI	NON

TABLEAU 4

Ces résultats montrent que les couches selon l'invention ont un effet " anti-buée " durable, alors que le verre nu ne l'a que très provisoirement.

Un autre test a été réalisé sur les exemples 6, 7 et l'exemple 8 comparatif : on a mesuré le flou des verres munis des couches selon les exemples 6 et 7 et du verre nu de l'exemple 8 comparatif, après 10 jours de stockage en extérieur sur un site industriel (le flou est la transmission lumineuse diffuse, exprimée en pourcentage de façon connue).

Les résultats sont les suivants : les exemples 6 et 7 présentent après 10 jours un flou limité, qui est inférieur à 1%), alors que l'exemple 8 comparatif présente après 10 jours un flou important (d'au moins 5%) dû à une accumulation de salissures sur le verre. Ce test confirme l'effet de retardement à l'encrassement des couches selon l'invention.

EXEMPLE 9

Cet exemple concerne un verre de contrôle solaire commercialisé sous le nom " d'Antélio clair " par Saint-Gobain Glass France.

Il s'agit d'un verre Planilux de 6 mm d'épaisseur surmonté d'une couche
5 d'oxyde mixte de Fe, Co, Cr d'environ 45 nm déposée par pyrolyse en phase liquide de façon connue.

Selon l'invention, on dépose sur la couche d'oxyde mixte une fine couche à base de SiO₂ selon l'invention par voie sol-gel.

Le sol est fait d'un solvant, le propanol-2 , d'HCl à 0,3 N dans H₂O et de
10 tétra éthyle orthosilicate TEOS.

Le dépôt et le durcissement de la couche se font de façon conventionnelle. La couche obtenue a une épaisseur inférieure ou égale à 20 nm, et un indice de réfraction d'environ 1,45.

Des mesures d'angle de contact ont été réalisées en comparaison avec un
15 exemple 10 comparatif constitué du seul vitrage Antélio verre/oxyde mixte Fe, Co, Cr.

On fait subir successivement aux exemples 9 et 10 comparatifs les traitements suivants :

- ➔ (a) - nettoyage comme précédemment, traitement à l'ozone et aux U.V.
20 pour éliminer les espèces carbonées adsorbées à la surface de la couche,
- ➔ (b) - 2 jours de vieillissement en extérieur,
- ➔ (c) - 19 jours de vieillissement en extérieur,
- ➔ (d) - essai de nettoyage comme précédemment.

On mesure entre les angles de contact à l'eau après chacune de ces
25 étapes. Les résultats sont regroupés dans le tableau 5 ci-dessous :

	EXEMPLE 9	EXEMPLE 10 COMPARATIF
θ (a)	17°	5°
θ (b)	32°	53,1°
θ (c)	43°	79,3°
θ (d)	24°	71°

TABLEAU 5

On peut remarquer, de ces données, que pour l'exemple 10 comparatif, l'angle de contact θ augmente vite en extérieur, et qu'un nettoyage standard ne parvient pas à restaurer un angle de contact peu important. Par contre, l'exemple 9 se salit bien moins vite, son angle de contact à l'eau reste
5 relativement bas même après plusieurs semaines, et, surtout, les salissures partent beaucoup plus vite après un nettoyage standard : le vitrage redevient propre facilement.

EXEMPLE 11

Cet exemple concerne le dépôt d'une couche uniquement à base de
10 silicium et d'oxygène (contenant éventuellement d'autres éléments, mais en tant qu'impuretés de quantités négligeables). Le dépôt de la couche se fait sur un verre « Planilux » comme pour les exemples 1 à 4, par CVD à partir de SiH_4 et d'un composé oxydant, mais sans éthylène. On obtient une couche d'oxyde de
15 silicium de 50 nm et d'indice 1,50. Son angle de contact à l'eau, mesuré comme pour les exemples 1 à 4, est faible, inférieur à 10° (de l'ordre de 7°). La couche présente le même effet anti-buée que les couches des exemples 1 et 2.

REVENDICATIONS

1. Substrat transparent, notamment en verre, muni sur au moins une de ses faces d'une couche à base de dérivé au moins partiellement oxydé du silicium choisi parmi le dioxyde de silicium ou des oxydes sous-stoechiométriques en oxygène du silicium, l'oxycarbure ou l'oxynitride de silicium, et présentant un caractère hydrophile.
- 5 2. Substrat selon la revendication 1, *caractérisé en ce que* l'indice de réfraction de la couche à base du dérivé de silicium est compris entre 1,45 et 1,80, notamment 1,50 à 1,75, de préférence 1,55 à 1,68.
- 10 3. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* la couche est déposée par sol-gel ou par pyrolyse, notamment par pyrolyse en phase gazeuse CVD.
4. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* la couche est rugueuse en surface extérieure.
- 15 5. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* l'angle de contact à l'eau de la surface de la couche est inférieur à 35°, notamment inférieur ou égal à 30°, par exemple entre 15 et 25° ou inférieur ou égal à 10°.
- 20 6. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* la couche a une concentration en oxygène croissante vers sa surface extérieure.
7. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* la couche a un taux élevé en liaison hydroxyle Si-O-H en surface extérieure.
8. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* la couche a une épaisseur d'au moins 5 nm, notamment comprise entre 10 nm et 60 nm.
- 25 9. Substrat selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* la couche est la dernière d'un empilement de couches minces, notamment d'un empilement anti-reflet, d'un empilement de contrôle solaire, d'un empilement bas-émissif.
- 30

10. Substrat en verre selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce qu'il* est bombé et/ou trempé, ou recuit avant ou après dépôt de la couche.

5 11. Substrat en verre selon l'une des revendications précédentes, *caractérisé en ce que* le dérivé de silicium contient également, de façon minoritaire par rapport au silicium, au moins un additif, notamment un métal comme l'aluminium, le zinc ou le zirconium.

10 12. Application du substrat à la fabrication de vitrages à effet « anti-condensation » et/ou « anti-buée » et/ou à effet « anti-salissures » et/ou simples à nettoyer, notamment des vitrages pour le bâtiment, pour les véhicules, pour les miroirs, notamment les miroirs de salle de bain ou les rétroviseurs, les verres de cabine de douche, les portes vitrées et cloisons intérieures, le mobilier urbain, les panneaux d'affichage, les écrans de visualisation.

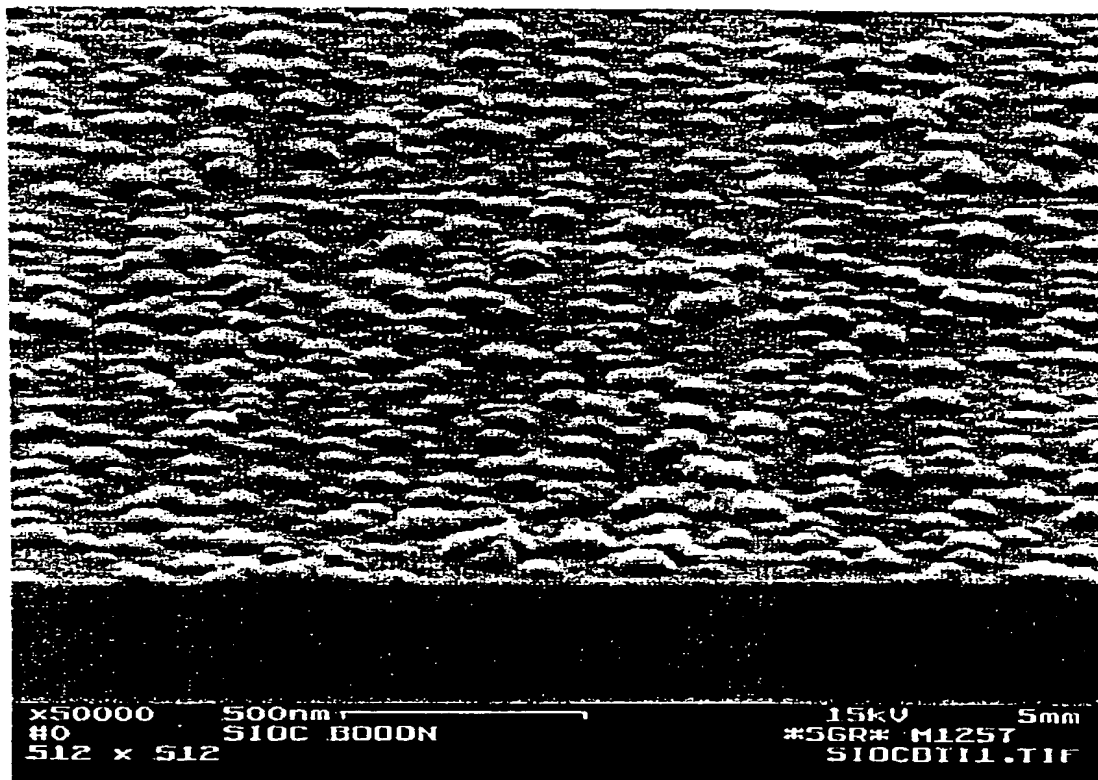


FIG.1

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

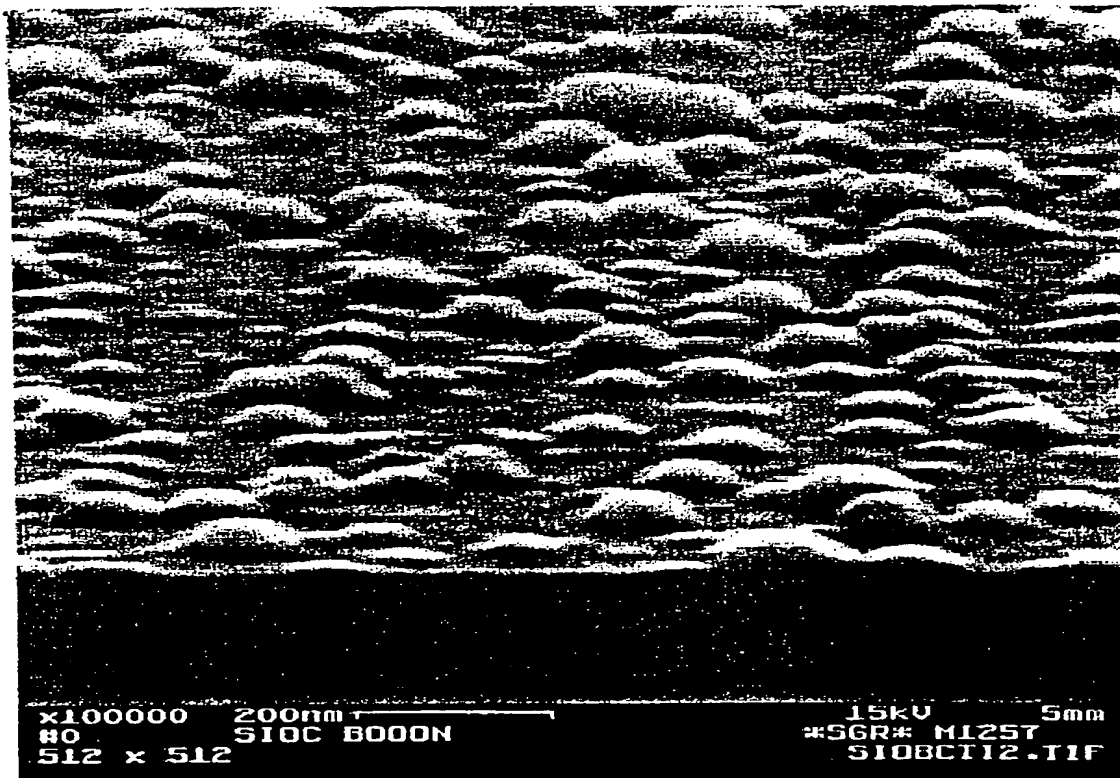


FIG.2

3/3

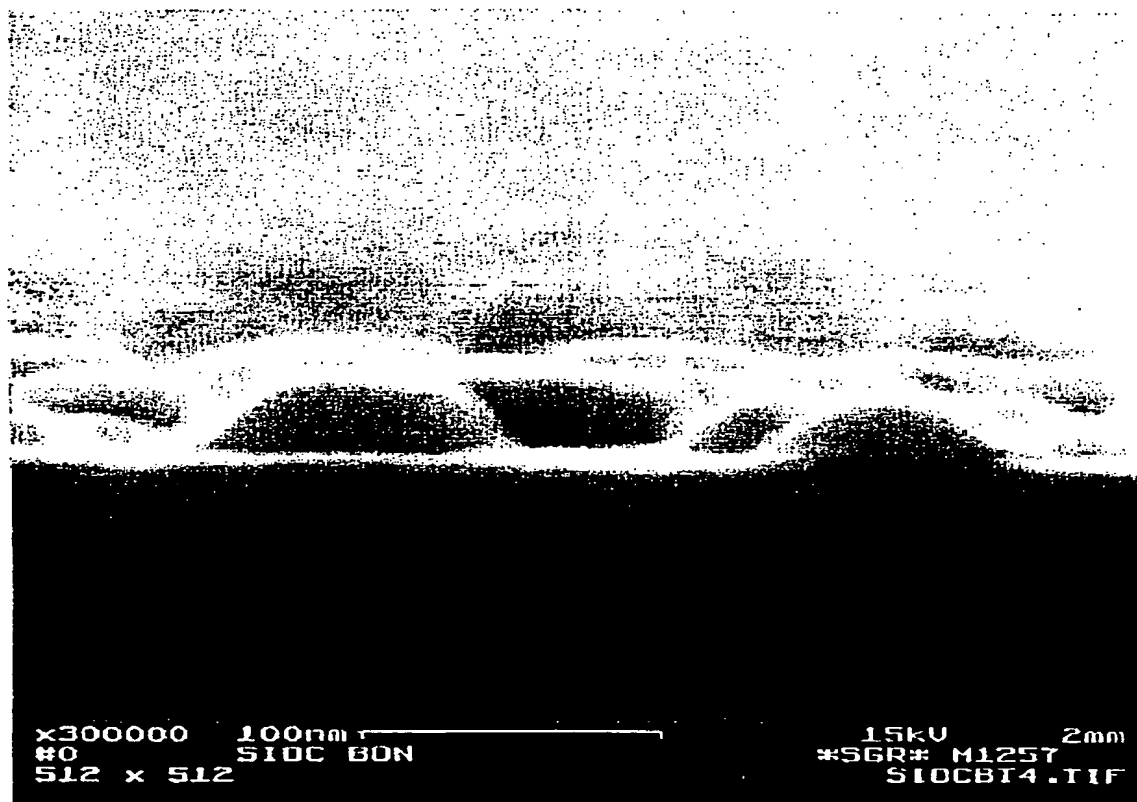


FIG.3

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/FR 00/03037

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 7 C03C17/23 C03C17/22 C03C17/34 C03C17/36

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 7 C03C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 594 171 A (FLACHGLAS AG) 27 April 1994 (1994-04-27) page 3, line 54 -page 5, line 30 ---	1-5,7,8, 10,12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 360 (M-858), 11 August 1989 (1989-08-11) & JP 01 119421 A (YAMAHA MOTOR CO LTD), 11 May 1989 (1989-05-11) abstract ---	1-5,10, 12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 072 (C-0808), 20 February 1991 (1991-02-20) & JP 02 296752 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 7 December 1990 (1990-12-07) abstract ---	1-5,10, 12
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *G* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

30 January 2001

Date of mailing of the international search report

06/02/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Van Bommel, L

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Intern. Classification No.
PCT/FR 00/03037

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP 0 518 755 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 16 December 1992 (1992-12-16) cited in the application page 2, line 58 -page 3, line 52	1-5, 8, 10, 12
P, X	WO 00 32391 A (FUJIMOTO HIDEFUMI ; NIPPON SHEET GLASS CO LTD (JP); OGINO ETSUO (JP) 8 June 2000 (2000-06-08) abstract	1-5, 8-10, 12
P, X	FR 2 787 590 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 23 June 2000 (2000-06-23) claims	1-5, 8-10, 12
P, X	EP 1 022 588 A (TOKAI RIKAI CO LTD) 26 July 2000 (2000-07-26) claims	1-5, 8-10, 12

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No.

PCT/FR 00/03037

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0594171 A	27-04-1994	DE 4237921 A AT 149980 T CZ 9302226 A DE 59305729 D	28-04-1994 15-03-1997 16-08-1995 17-04-1997
JP 01119421 A	11-05-1989	JP 2598279 B	09-04-1997
JP 02296752 A	07-12-1990	NONE	
EP 0518755 A	16-12-1992	FR 2677639 A CA 2071147 A DE 69228573 D DE 69228573 T ES 2131522 T JP 5208849 A US 5304394 A	18-12-1992 15-12-1992 15-04-1999 11-11-1999 01-08-1999 20-08-1993 19-04-1994
WO 0032391 A	08-06-2000	JP 2000226234 A AU 1412400 A	15-08-2000 19-06-2000
FR 2787590 A	23-06-2000	JP 2000235106 A GB 2345299 A	29-08-2000 05-07-2000
EP 1022588 A	26-07-2000	JP 2000275413 A JP 2000318581 A	06-10-2000 21-11-2000

Form PCT/ISA/210 (patent family annex) (July 1992)

RAPPORT INTERNATIONAL DE RECHERCHE

Demande internationale No
PCT/FR 00/03037

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 7 C03C17/23 C03C17/22 C03C17/34 C03C17/36

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C03C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

EPO-Internal, PAJ, WPI Data, INSPEC

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	EP 0 594 171 A (FLACHGLAS AG) 27 avril 1994 (1994-04-27) page 3, ligne 54 -page 5, ligne 30	1-5,7,8, 10,12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 013, no. 360 (M-858), 11 août 1989 (1989-08-11) & JP 01 119421 A (YAMAHA MOTOR CO LTD), 11 mai 1989 (1989-05-11) abrégé	1-5,10, 12
X	PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 015, no. 072 (C-0808), 20 février 1991 (1991-02-20) & JP 02 296752 A (SEKISUI CHEM CO LTD), 7 décembre 1990 (1990-12-07) abrégé	1-5,10, 12

	--- --	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

- *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

T document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

X document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

Y document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

S document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

30 janvier 2001

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/02/2001

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Van Bommel, L

Formulaire PCT/ISA/210 (deuxième feuille) (juillet 1992)

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
-----------	--	-------------------------------

X	EP 0 518 755 A (SAINT GOBAIN VITRAGE) 16 décembre 1992 (1992-12-16) cité dans la demande page 2, ligne 58 -page 3, ligne 52 ---	1-5, 8, 10, 12
P, X	WO 00 32391 A (FUJIMOTO HIDEFUMI ;NIPPON SHEET GLASS CO LTD (JP); OGINO ETSUO (JP) 8 juin 2000 (2000-06-08) abrégé ---	1-5, 8-10, 12
P, X	FR 2 787 590 A (NIPPON SHEET GLASS CO LTD) 23 juin 2000 (2000-06-23) revendications ---	1-5, 8-10, 12
P, X	EP 1 022 588 A (TOKAI RIKA CO LTD) 26 juillet 2000 (2000-07-26) revendications -----	1-5, 8-10, 12

RAPPORT INTERNATIONAL DE RECHERCHE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demo Intern No

PCT/FR 00/03037

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0594171 A	27-04-1994	DE 4237921 A AT 149980 T CZ 9302226 A DE 59305729 D	28-04-1994 15-03-1997 16-08-1995 17-04-1997
JP 01119421 A	11-05-1989	JP 2598279 B	09-04-1997
JP 02296752 A	07-12-1990	AUCUN	
EP 0518755 A	16-12-1992	FR 2677639 A CA 2071147 A DE 69228573 D DE 69228573 T ES 2131522 T JP 5208849 A US 5304394 A	18-12-1992 15-12-1992 15-04-1999 11-11-1999 01-08-1999 20-08-1993 19-04-1994
WO 0032391 A	08-06-2000	JP 2000226234 A AU 1412400 A	15-08-2000 19-06-2000
FR 2787590 A	23-06-2000	JP 2000235106 A GB 2345299 A	29-08-2000 05-07-2000
EP 1022588 A	26-07-2000	JP 2000275413 A JP 2000318581 A	06-10-2000 21-11-2000

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER: _____**

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.